

09/830000

PCT/JP00/05862

30.08.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 OCT 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月30日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第242679号

出 願 人

Applicant (s):

日本碍子株式会社

JF 00/05862

+

PRIORITY

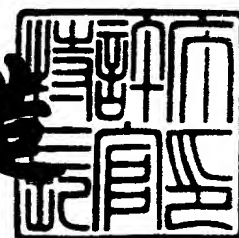
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3080781

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP02981

【提出日】 平成11年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 B01J 35/04  
B28B 3/20  
B01D 53/36

【発明の名称】 波壁ハニカム構造体及びその製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 市川 結輝人

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 土方 俊彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 宮崎 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 波壁ハニカム構造体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 通路方向が互いに平行である複数のセル通路を有するハニカム構造体であって、

当該セル通路を隔てる隔壁同士の交差部は、当該セル通路に垂直な断面において所定ピッチを保ちつつ規則的な位置に形成され、かつ、当該交差部を除いた当該隔壁の壁面部は、セル通路方向及び当該セル通路方向に垂直な断面方向の両方向に波状に形成されていることを特徴とする波壁ハニカム構造体。

【請求項 2】 前記セル通路の各々について、

対向する一对の前記隔壁の壁面部が、一方の壁面部における凹凸と他方の壁面部における凹凸が、互いに凸面同士及び凹面同士が向かい合うように、若しくは互いに凸面と凹面とが向かい合うように、それぞれ波状に形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の波壁ハニカム構造体。

【請求項 3】 波状に形成された前記壁面部と、平面状に形成された壁面部とが混在して形成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の波壁ハニカム構造体。

【請求項 4】 前記セル通路の各々について、

当該各セル通路を形成する複数の隔壁の少なくとも 1 つが波状に形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

【請求項 5】 波状に形成された前記隔壁における波状変形を、中心部よりも外周部で大きくしたことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

【請求項 6】 コージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素若しくは活性炭或いはステンレス鋼からなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

【請求項 7】 自動車排ガス浄化触媒用担体として用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

【請求項 8】 貫通孔の孔径を外周部から中心部へ向かって変化させたバックプレート、若しくは外周部から中心部に向かうにつれて厚みが薄くなるように凹状に形成されたバックプレートを、押出成形用口金部材として用いること特徴とする波壁ハニカム構造体の製造方法。

【請求項 9】 貫通孔 A が四角格子状に配され、また、四角形を形成する 4 個の当該貫通孔 A の中心に貫通孔 B が位置するように当該貫通孔 B が四角格子状に配され、かつ、当該貫通孔 A と当該貫通孔 B の孔径を異ならしめたバックプレートを押出成形用口金部材として用いること特徴とする波壁ハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排ガスをはじめとした各種内燃機関排気ガスの浄化触媒用担体や脱臭用触媒担体、各種濾過機器用フィルタ、熱交換器ユニット、或いは燃料電池の改質触媒用担体等の化学反応機器用担体として用いられる波壁ハニカム構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハニカム構造体は、自動車排ガスをはじめとした各種内燃機関から排出される排気ガスの浄化触媒用担体や脱臭用触媒担体として、広く用いられている。このようなハニカム構造体においては、従来、例えば、自動車排ガス浄化触媒用として用いる場合には、圧損を低減するために、セル通路を隔てる隔壁を平面状に形成する場合が一般的であった。

【0003】 しかしながら、近年では、環境問題を背景として排ガス規制が強化されるに伴い、自動車排ガス浄化触媒については、圧損性能よりも浄化性能が重要視されるようになってきている。そのためハイドロカーボン類（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）等の有害物質排出量を低減するエンジンの開発や現在主流となっている三元触媒の改良が進み、これら両方の効果で有害物質の排出量は低減する傾向にある。

【0004】 こうして、エンジン運転時の全体的な排出量が低減されるようになってきた一方で、エンジンの始動直後に排出される有害物質の量がクローズア

ップされてきている。例えば、米国の規制走行サイクルであるFTP-75サイクルにおいては、エンジン始動直後の140秒間のCold-transientモードで全走行サイクルで排出される総排出量の60～80%が排出されている。

【0005】 この原因の1つは、特にエンジン始動直後では排気ガス温度が低いために触媒が十分に活性化せず、その結果、有害物質が浄化されずに触媒を通過してしまうことにある。また、エンジン始動直後は、燃料の燃焼状態も安定しておらず、三元触媒の浄化性能を左右する重要なファクターである排気ガスのA/F（空燃比）即ち、排気ガス中の酸素量の割合が変動していることも一因となっている。

【0006】 このため、エンジン始動直後の触媒の温度を早く上昇させるために、触媒の位置をできる限りエンジンに近づけて排気ガス温度の高い場所に触媒を置いたり、触媒のハニカム担体自体の熱容量を下げるために、セル隔壁を薄くしたり、早く排ガスの熱を吸収し、かつ、触媒と排ガスの接触面積を増やすために担体のセル密度を増やしたりする工夫が行われている。

【0007】 ところが、従来の通常のハニカム構造体においては、圧損の低減を目的として、セル通路が直管状となるように隔壁が平面状に形成されているものが殆どである。このため、隔壁と排気ガスとの接触面積を増大させるために、隔壁厚さを薄くしてセル数を増大させる工夫がなされているが、接触面積の増大には制約があり、また、排ガスの有害成分によっては十分な浄化効果がみられないといったこと等、浄化性能の向上に限界があった。

【0008】 更に、浄化性能を向上させるために担持する触媒量を増やした場合には、高価な触媒成分である白金類を多量に使うこととなって、コストの増大を招くのみならず、触媒層が厚くなることから、実際に排ガスと十分接触できる触媒の割合が減少する等、期待通りの浄化性能向上が得られない。また、触媒の初期性能は高いものとなるが、貴金属がより一層密集することになり、経時的に触媒どうしの凝集が起こり易くなる等して、使用寿命が短くなる問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、特開昭56-81135号公報や特

開昭 5 8 - 4 3 2 3 8 号公報には、セル通路内の表面積を増やすことにより、セル通路隔壁とその中を流れる流体との相互作用を大きくして浄化作用を向上させるべく、セル通路を入り口から出口に向かって蛇行させたセラミックハニカム構造体、及び、押出成形体をセル通路断面内で回転振動させることでセル通路方向（セル通路の通路方向を指す。）でセル通路を蛇行させるハニカム構造体の製造方法が開示されている。

【0 0 1 0】 しかしながら、この特開昭 5 8 - 4 3 2 3 8 号公報に開示されたハニカム構造体においては、セル通路同士を隔てる隔壁は蛇行した曲面形状を有するが、隔壁の表面に凹凸を設けたものではない。従って、セル通路内の表面積の増大は、セル通路を蛇行させることによってセル通路長さが長くなった分に限られることから、大きな触媒性能の向上は期待し難い。

【0 0 1 1】 また、特開平 3 - 1 5 1 0 4 9 号公報には、ハニカム構造体の外周部の隔壁は平面状とし、中央部の隔壁のみをセル通路方向に凹凸状とすることで、排ガスと隔壁との相互作用を高めて、浄化効率を高めると共に、外周部の隔壁を厚く形成することで、外圧強度や把持強度を高めたセラミック製ハニカム構造体が開示されている。

【0 0 1 2】 しかしながら、この特開平 3 - 1 5 1 0 4 9 号公報に開示のハニカム構造体では、セル通路方向においてセル通路自体が凹凸状となっていないものの、セル通路に垂直な断面方向においては隔壁は凹凸状に形成されていない。従って、前述した特開昭 5 8 - 4 3 2 3 8 号公報に開示されたハニカム構造体と同様、セル通路内の表面積の増大は、セル通路方向に凹凸を形成することによってセル通路長さが長くなった分に限られることから、大きな触媒性能の向上は期待し難い。

【0 0 1 3】 更に、特開平 5 - 1 2 3 5 8 0 号公報には、中央部の隔壁をセル通路方向と通路方向に垂直な断面方向の両方向において波状に形成し、かつ、セル通路方向において波状壁の凹凸が同じ向きとなるように同期させたハニカム構造体が開示されている。

【0 0 1 4】 この特開平 5 - 1 2 3 5 8 0 号公報に開示されたハニカム構造体においては、前述した特開昭 5 8 - 4 3 2 3 8 号公報及び特開平 3 - 1 5 1 0 4

9号公報に開示されたハニカム構造体と同様のセル通路長さの実質的な延長による表面積の増大に加えて、セル通路方向に垂直な方向においても隔壁を波状とすることによって表面積の増大が図られている。

【0015】 しかしながら、その凹凸がセル通路方向において同期していることから、セル通路方向の任意位置における断面の形状は一定である。このため、セル通路内での流体の流れは定常流となり易く、従って、触媒性能等の流体と隔壁表面との間の相互作用を積極的に増大させることが困難であるという問題がある。

【0016】 なお、特開昭52-119611号公報でも、セル長手方向（通路方向）に対する垂直平面において熱応力又は機械的応力による変形を調整する目的で隔壁を変形させているが、特開平5-123580号公報と同様の問題から触媒性能向上には寄与しない。また、特開昭52-119611号公報で述べられているように隔壁変形（正弦波）形状の振幅が隔壁厚さより小さいことは、隔壁変形部での応力集中を軽減することにはなるが、本発明の主旨とする排ガスと隔壁との相互作用の積極的な増大にはそぐわない。

【0017】 ところで、上述した排ガス浄化以外の目的、例えば、圧損が使用上の大きな障害とならないガス改質等の化学反応触媒用担体として使用されるハニカム構造体として、小型軽量かつ低触媒量でありながら転化効率等に優れた特性を発現せしめるものも、また望まれている。

【0018】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、隔壁の表面積を増大させつつ、セル通路内での流体の流れを複雑なものとして、流体と隔壁との相互作用を増大させたハニカム構造体であって、更に、エンジン等の排ガス浄化用としてエンジン近傍に搭載することが可能な機械的強度及び耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体及びその製造方法を提供することにある。

即ち、本発明によれば、通路方向が互いに平行である複数のセル通路を有するハニカム構造体であって、当該セル通路を隔てる隔壁同士の交差部は、当該セル通路に垂直な断面において所定ピッチを保ちつつ規則的な位置に形成され、かつ



、当該交差部を除いた当該隔壁の壁面部は、セル通路方向及び当該セル通路方向に垂直な断面方向の両方向に波状に形成されていることを特徴とする波壁ハニカム構造体。が提供される。

【0019】 この本発明の波壁ハニカム構造体においては、各々のセル通路について、対向する一对の隔壁の壁面部が、一方の壁面部における凹凸と他方の壁面部における凹凸とが互いに凸面同士及び凹面同士が向かい合うように、若しくは互いに凸面と凹面とが向かい合うように、それぞれ波状に形成することができる。また、波状に形成された壁面部と、平面状に形成された壁面部とを混在させた構造としても構わない。

【0020】 このとき、セル通路の各々について、各セル通路を形成する複数の隔壁の少なくとも1つを波状に形成すること、つまり、波状に形成された隔壁に接しないセル通路が存在しない状態とすることが好ましい。また、波状に形成された隔壁における波状変形の程度を、中心部よりも外周部で大きくすることも好ましく、こうして、外周部では実質的にセル通路を排ガスが通過できないようにすることも可能である。こうして、特開昭49-63821号公報、特開昭56-129042号公報に示されているように、外周部からの放熱の防止と外周部の機械的な強化、外周部への余分な貴金属成分担持防止の効果が得られる。

【0021】 なお、隔壁の波状変形の振幅とピッチは大きい程好ましいが、過度の変形は圧力損失の増大を招くので、変形振幅量は、エンジン性能と照らしながら浄化性能向上度合いと圧力損失増大との兼ね合いにより、セル構造毎に最適化される。セル数が比較的少ない方が、波状変形を大きくし易く、また、ハニカム構造体の開口率を大きくできるので、圧力損失上は好ましい。更にディーゼルエンジン排ガスのようにカーボンが発生する場合は、セルの目詰まりの観点からセル数が比較的少ない方が好ましい。圧力損失を軽減する手段として、全隔壁を波状とせずに、一部の隔壁のみを波状とする手段もある。

【0022】 波壁ハニカム構造体の材料としては、コーージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素といった各種のセラミックス材料、若しくはステンレス鋼といった種々の耐熱性金属材料或いは活性炭等の炭

素材料、が好適に用いられ、特に自動車排ガス浄化触媒用担体として好適に用いられる。

【0023】 これらの材料の他にも、押出成形できる材料であれば、成形口金の構成により波壁ハニカム構造体を得られるので、上述した材料に異種の方法粒子や繊維を分散複合化させた材料や樹脂等の高分子材料、押出成形後に隔壁表面に被覆したもののでも同様の効果が期待できる。また、金属箔をコルゲート状に巻いてハニカム形状とする場合でも、あらかじめ、箔に波形状を形成しておくことで、同様に波壁ハニカム構造体を得ることができる。

【0024】 また、本発明によれば、このような波壁ハニカム構造体の製造方法の1つとして、貫通孔の孔径を外周部から中心部へ向かって変化させたバックプレート、若しくは外周部から中心部に向かうにつれて厚みが薄くなるように凹状に形成されたバックプレートを、押出成形用口金部材として用いること特徴とする波壁ハニカム構造体の製造方法、が提供される。

【0025】 更に、本発明によれば、別の波壁ハニカム構造体の製造方法として、貫通孔Aが四角格子状に配され、また、四角形を形成する4個の当該貫通孔Aの中心に貫通孔Bが位置するように当該貫通孔Bが四角格子状に配され、かつ、当該貫通孔Aと当該貫通孔Bの孔径を異ならしめたバックプレートを押出成形用口金部材として用いること特徴とする波壁ハニカム構造体の製造方法、が提供される。

【0026】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明するが、本発明が以下の実施の形態に限定されるものでないことはいうまでもない。

図1は本発明に係る波壁ハニカム構造体の一実施形態を示しており、セル通路方向（セル通路の通路方向を指す。）に垂直な断面（以下、「セル通路断面」という。）のセル形状が四角形（正方形）である通常のハニカム構造体（以下、「通常のハニカム構造体」という。）の隔壁を波状に形成したものである。

【0027】 図1（a）は波壁ハニカム構造体1のセル通路断面を示しており、セル通路2の通路方向をZ軸方向として、これに垂直な面に直交座標軸である

X軸、Y軸を設定している。なお、図1 (a) 中には隔壁を波状としない場合、つまり通常のハニカム構造体における隔壁の位置が点線で示されている。また、図1 (b) は図1 (a) における線AA'を通り、セル通路2に平行な断面(Y-Z平面)を示しており、逆に、図1 (a) は図1 (b) 中の線BB'を通るX-Y平面図である。

【0028】 波壁ハニカム構造体1においては、複数のセル通路2が、その通路方向が互いに平行となるように形成されている。そして、セル通路2を隔てる隔壁3同士の交差部4は、セル通路断面においては所定ピッチDを保って規則的な位置に形成されている。

【0029】 ここで、交差部4の所定ピッチDとは、セル通路断面が正方形である通常のハニカム構造体における交差部と同様に、また、交差部4のみの配置に着目すれば明らかなように、交差部4が四角セルの各頂点、つまり格子の交点に位置するように一定の間隔Dを保って位置していることをいう。また、交差部4が規則的な位置に形成されているとは、波壁ハニカム構造体1の場合には、四角セルの頂点、つまり格子の交点という規則的な位置に形成されていることをいう。従って、三角セルハニカム構造体や六角セルハニカム構造体では、三角セルや六角セルの頂点の位置が、交差部が形成される規則的な位置となる。

【0030】 そして、交差部4を除いた隔壁3の壁面部5は、セル通路2の通路方向及びセル通路断面方向の両方向に波状に形成されている。前述したように、図1 (a) は図1 (b) のBB'におけるX-Y平面図であるから、図1 (a) においてY軸の正方向に凸となっている壁面部は、Z軸方向に波形の1/2波長ずれた図1 (b) 中の線CC'におけるX-Y平面においては、Y軸の正方向に凹となる。同様に、Y軸の正方向に凹となっている壁面部は逆にY軸の正方向に凸となり、X軸方向についても同様である。

【0031】 波壁ハニカム構造体1のように、セル通路方向とセル通路断面方向の両方向に隔壁3の壁面部5を波状に変形させて形成すると、隔壁3の表面積を大きくして、排ガスと隔壁3との相互作用を高めることができるのみならず、セル通路2の断面積はほぼ一定であるが断面形状が変化することで、セル通路2内の排ガス流れを非定常として、より排ガスと隔壁3との相互作用を高めること

が可能となる。こうして、触媒特性の向上が図られる。

【0032】 図2は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の別の実施形態を示しており、図1(a)と同様のセル通路断面の形態を示している。図1(a)のセル通路2では、セル通路2を形成する対向する2組の壁面部5のうち、一对の壁面部では互いに凸面同士が向き合い、また別の一对の壁面部では互いに凹面同士が向き合っていたが、図2に示した波壁ハニカム構造体11においては、セル通路12を形成する対向する2組の壁面部15において、2組とも凸面同士若しくは凹面同士が向き合った構造となっている。

【0033】 壁面部15をこのような形状とすると、セル通路12の断面積は通路方向において連続的に変化することとなり、排ガス流れが非定常となって、排ガスと隔壁との総合作用が更に大きくなり、浄化性能の向上が図られるという効果が得られる。

【0034】 壁面部の凹凸の形成状態は、上述した波壁ハニカム構造体1・11の形態に限定されるものではない。つまり、各々のセル通路について、対向する一对の隔壁の壁面部は、一方の壁面部における凹凸と他方の壁面部における凹凸とが互いに凸面同士及び凹面同士が向かい合うように波状に形成してもよく、また、互いに凸面と凹面とが向かい合うように波状に形成しても構わない。

【0035】 例えば、図1(a)や図2に示されるように、波壁ハニカム構造体1・11の縦方向と横方向の隔壁における壁面部5・15の凹凸は、1つのセル通路2についてみると、凸面同士及び凹面同士が向かい合うように形成されているが、その形態(周期)が異なるだけである。従って、縦方向の隔壁については凸部同士及び凹部同士が向かい合う状態としたまま、横方向の隔壁については凹部と凸部が向かい合うよう状態とすることも可能である。

【0036】 但し、縦方向と横方向の両方の隔壁について凹部と凸部が向かい合う構造とすると、先に特開平5-123580号公報を引用して説明した通り、セル通路内でのガスの流れが定常的になり易く、良好な浄化性能が得られ難くなる問題を生ずる。

【0037】 なお、波壁ハニカム構造体1・11では、圧力損失が高くなることは避けられない。この問題を回避するために、波壁ハニカム構造体1・11を

排ガス浄化用触媒担体として用いる場合には、図5に示すように、特に排ガス温度が高く圧力損失の影響が大きくなるエンジン92近傍では、ハニカム構造体に触媒を担持させてなる触媒体を排ガスの流れ方向に2分割して、前方（エンジン92側）に波壁ハニカム構造体を用いた触媒体95を配置し、また、後方（排気口99側）に通常のハニカム構造体を用いた触媒体96を配置し、しかも波壁ハニカム構造体を用いた触媒体95の長さを、後方の通常のハニカム構造体を用いた触媒体96よりも短くするとよい。こうして圧力損失の影響を抑えながら、波壁構造による高浄化性能を活かすことが可能となる。また、前方に通常のハニカム構造体を配置し、後方には低セル密度の波壁ハニカム構造体を配置する構成でもよい。

【0038】 また、波状に形成された隔壁における波状変形の程度を、中心部に対して外周部で大きくして、外周部では実質的にセル通路を排ガスが通過できない状態、つまり、実質的にセル通路が閉塞された状態とすることも好ましい。これにより、特開昭49-63821号公報、特開昭56-129042号公報に示されているように、ハニカム構造体の外周部からの放熱の防止と外周部の機械的な強化、外周部への余分な貴金属成分担持防止の効果を得ることができる。

【0039】 さて、図3は本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示す断面図であり、図1(a)と同様にセル通路断面を示している。図3に示した波壁ハニカム構造体31は、波状に凹凸が形成された壁面部35Aと、平面状の平らな表面を有する壁面部35Bとが混在した形態を有している。セル通路32は、隣り合う2辺を形成する隔壁が平面状であり、別の隣り合う2辺を形成する隔壁が波形に形成されている。このような波壁ハニカム構造体31は、セル断面の形状が正方形である通常のハニカム構造体における平面状の隔壁を、1枚飛ばしに波状に形成したものとも言える。

【0040】 波壁ハニカム構造体31のように、波状の壁面部35Aと平面状の壁面部35Bとを混在させた形態とした場合には、その触媒性能や機械的強度といった特性は、後述するように、全隔壁を波状とした場合と全隔壁が平面状である従来の場合の中間的な特性を示す。全隔壁を波状とした場合には圧損が大きくなることから、波壁ハニカム構造体31は、圧損の増大を抑えつつ、触媒性能

の向上を図る場合等に好適に利用することができる。

【0041】 図4は、図3と同様に、波状の隔壁45Aと平面状の隔壁45Bを混在させた波壁ハニカム構造体41のセル通路断面を示した断面図である。波壁ハニカム構造体31・41の両者を比較すると、波状に形成された隔壁35A・45Aにおける凹凸の向きが異なっていることがわかる。つまり、セル通路断面の断面積は、通路方向において、波壁ハニカム構造体31ではほぼ一定であるが、波壁ハニカム構造体41では連続的に変化して断面積の広い部分と狭い部分とが形成される。従って、波壁ハニカム構造体41では、波壁ハニカム構造体31と比較して、排ガス流れが非定常となって、排ガスと隔壁との総合作用がより大きくなり、浄化性能の向上が図られるという効果が得られる。

【0042】 次に、上述した波壁ハニカム構造体の製造方法について説明する。本発明の波壁ハニカム構造体の製造には、従来のハニカム構造体の製造において最も一般的に用いられる押出成形法を改良して用いることができる。図6(a)～(c)の断面図に、押出成形に用いる口金50の概略の構成と構造を示す。ここで、図6(a)は図6(c)におけるAA'断面を、図6(b)は図6(c)におけるBB'断面を示している。

【0043】 口金50は、大きくは貫通孔52A・52Bが形成されたバックプレート51と裏孔53が形成された裏孔通路部材54、及びスリット55が形成されたスリット部材56から構成される。ここで、バックプレート51に形成された貫通孔52A・52Bの孔径や孔深さ(バックプレート厚さ)を変えることで、成形原料(以下、「原料」という。)の流動に対する抵抗を変えることができ、これによって原料の押出流量を調整することができる。

【0044】 また、裏孔通路部53は原料をスリット55に導く通路の役割をしており、一般には、ハニカム構造体における隔壁の交差部と裏孔53の中心が一致するように配置される。スリット部材56は、ハニカム構造体の形状、構造を定めるもので、スリット55から押し出された原料が隔壁を形成する。

【0045】 原料は、貫通孔52A・52B、裏孔53、スリット55の順でこれらの空間を通過するが、ある裏孔53から出てきた原料とその隣の裏孔53から出てきた原料は、お互いにスリット55内を流動して、両方の裏孔53間の

スリット 5 5 内において合流し、密着してハニカム構造体の隔壁を形成しながら連続的に押し出される。

【0 0 4 6】 ここで、隣接する 2 カ所の裏孔 5 3 に着目すると、一方の裏孔 5 3 から出てくる原料流量と他方の裏孔 5 3 から出てくる原料流量が等しければ、ハニカム構造体の隔壁は真直に形成されて通常のハニカム構造体を得られる。しかし、隣接する 2 カ所の裏孔 5 3 の原料流量に相対的な違いがあると、スリット 5 5 内における原料の流れのバランスが崩れて、ある部位では原料が多く出ようとするために隔壁が曲げられることとなる。

【0 0 4 7】 押出成形時には、この隔壁を曲げる力が加振力となって、セル通路方向に隔壁が振動して波打ち、また、セル通路断面方向では、1 つの隔壁が曲げられると、その反動で隣り合う隔壁は反対方向に曲げられるので、セル通路断面方向でも見ても一列上に並ぶ隔壁を見た場合には、波打つようになるものと考えられる。

【0 0 4 8】 本発明では、このような原料流量に差を設けることによって、ハニカム構造体の隔壁を波状に形成する。具体的には、バックプレートに形成された貫通孔の孔径を外周部から中心部に向かって連続的に変化させるか、或いはバックプレートを外周部から中心部に向かって厚みが薄くなるような凹状或いはその逆とする。これにより、外周から内部に向かって原料流動抵抗を連続的に変化させて、隣接する貫通孔の流動抵抗に差異を設けることが可能となり、先に図 1、図 2 に示したような全ての隔壁が波状に形成された波壁ハニカム構造体 1・1 を得ることができる。

【0 0 4 9】 また、図 6 に示されるように、貫通孔 5 2 A を格子状に配し、また、四角形を形成する 4 個の貫通孔 5 2 A の中心に貫通孔 5 2 B が位置するように貫通孔 5 2 B を格子状に配し、かつ、貫通孔 5 2 A と貫通孔 5 2 B の孔径を異ならしめたバックプレート 5 1 を用いると、大きい径の貫通孔 5 2 A 間を結ぶ位置に形成される隔壁は波状に形成され、小さい径の貫通孔 5 2 B 間を結ぶ位置に形成される隔壁は真直状に形成される。こうして、先に図 3、図 4 に示した波状の隔壁と平面状の隔壁を混在させた波壁ハニカム構造体 3 1・4 1 を得ることができる。

【0050】 さて、本発明の波壁ハニカム構造体を製造するに当たって用いられる材料としては、コージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素といった各種のセラミックス材料、若しくはステンレス鋼といった種々の耐熱性金属材料或いは活性炭等の炭素材料を挙げることができる。

【0051】 これらの材料の他にも、押出成形できる材料であれば、成形口金の構成により波壁ハニカム構造体を得られるので、上述した材料に異種の方法粒子や繊維を分散複合化させた材料や樹脂等の高分子材料、押出成形後に隔壁表面に被覆したものでも同様の効果が期待できる。また、金属箔をコルゲート状に巻いてハニカム形状とする場合でも、あらかじめ、箔に波形状を形成しておくことで、同様に波壁ハニカム構造体を得ることができる。

【0052】 また、本発明の波壁ハニカム構造体は、各種内燃機関排気ガスの浄化触媒用担体、特に自動車排ガス浄化触媒用担体として好適に用いられる他、各種の脱臭用触媒担体、或いは燃料電池の改質触媒用担体といった各種の化学反応機器用担体等として、好適に用いることができる。

【0053】

【実施例】 次に、本発明の波壁ハニカム構造体の特性について、従来のハニカム構造体と比較しながら説明する。

原料として、タルク、カオリン、アルミナを主原料とするコージェライトに、水とバインダーを調合、混練したものを、前述した厚みを変化させた凹形状を有するバックプレートを用いて、また、貫通孔の孔径を異ならしめたバックプレートを用いて、図1記載の全隔壁が波状に形成された波壁ハニカム構造体1（実施例1）と、図3記載の波状の隔壁と平面状の隔壁を混在させた波壁ハニカム構造体31（実施例2）を成形し、乾燥後に所定長さに切断して焼成し、本発明品を得た。

【0054】 また、比較用として、隔壁に波状の変形のないセル通路の断面形状が正方形である通常のハニカム構造体（比較例1）を、実施例1、2と同じ材料を用いて作製した。作製した実施例1・2及び比較例1は、隔壁厚さ：0.09mm、セル密度：400 c p s i（62個/cm<sup>2</sup>）、ハニカム構造体外径：



100 mm、ハニカム構造体長さ：150 mm、外壁厚さ：0.25 mmであり、波壁における変形量は振幅で0.2 mm（隔壁厚さの約2倍）で、セル通路方向における波のピッチ（1波長）は約1.3 mmであった。また、材料気孔率は約35%、40～800℃でのセル通路方向の平均熱膨張係数は約 $0.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。

【００５５】 なお、更に比較例２として、同じ隔壁厚さでセル密度が９００ c p s i ( １４０個／c m<sup>2</sup>) であるセル数を２倍以上に増やした隔壁に変形のない通常のハニカム構造体も作製した。

【0056】 (浄化性能試験)

得られたハニカム構造体に $\gamma$ -アルミナ成分をウォッシュコートし、そのコート層に白金、ロジウム、パラジウムの貴金属成分を担持することで触媒体を製作し、この触媒体を金属容器内にセラミック繊維マットを用いて把持することで、触媒コンバータを製作した。触媒（貴金属成分）担持量は、ハニカム構造体の単位容積当りの担持質量が同じとなるようにし、また、各ハニカム構造体は同一サイズであることから、担持量も同一とした。

【0057】 作製した触媒コンバータを、4気筒2.3リットルのガソリンエンジンを搭載した1998年モデルの車両の床下位置（エンジンから1100mmの距離）に搭載して、米国の代表的な排ガス規制モードFTP-75による浄化性能試験を実施した。なお、触媒コンバータはこのモード試験の前に別エンジンによる850℃×50時間のエージング処理を施している。

【0058】 試験結果を図7に示す。図7においては、比較例1の排出量を基準としてその他の試料の結果を標準化して示している。実施例1では、比較例1の同じ400セルの通常品と比較して、ハイドロカーボン（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）の排出量が大幅に低減することが確認された。また、別の比較例2の900セル品と比較しても、優れた浄化性能を示すことが確認された。

【００５９】　ところで、前述の通り、隔壁を波状に形成した波壁ハニカム構造体（実施例１）を用いた場合には、同一セル密度の通常品（比較例１）や高セル密度品（比較例２）と比べて、優れた浄化性能を示すが、圧力損失が高セル密度

品よりも高いために、エンジン出力や燃費上は不利な点を有する。そこで、全隔壁を波状に形成するのではなく、実施例2の波壁ハニカム構造体のように、部分的に隔壁を波状に成形することで圧力損失を高セル密度品とほぼ同等にすることができる。

【0060】 実施例2の波壁ハニカム構造体を用いたコンバータについて、前述の浄化性能試験を実施したところ、図7に示されるように、HC等の各エミッションの排出量は、実施例1と比較すると増加したが、比較例1よりも浄化性能は良好であり、また、比較例2と比べても、特にCOとNO<sub>x</sub>浄化性能については優れていることが確認された。

【0061】 (アイソスタティック破壊強度試験)

アイソスタティック破壊強度試験は、ゴムの筒状容器にハニカム構造体を入れてアルミ製板で蓋をし、水中で等方加圧圧縮を行う試験であり、コンバータの缶体にハニカム構造体が外周面把持される場合の圧縮負荷加重を模擬した試験である。アイソスタティック強度は、ハニカム構造体が破壊したときの加圧圧力値で示され、社団法人自動車技術会発行の自動車規格(JASO規格)M505-87で規定されている。自動車排ガス浄化用触媒コンバータは、通常、ハニカム構造体の外周面把持によるキャニング構造を採用しており、当然のことながらアイソスタティック破壊強度は、キャニング上、高いことが好ましい。

【0062】 実施例1・2と比較例1とを用い、ハニカム構造体の側面全面に水圧で圧縮力を負荷するアイソスタティック強度試験を実施した結果を、比較例1の測定値を基準とし、その他の試料の結果を標準化して、図8に示した。実施例1の波壁ハニカム構造体は比較例1に比べて、高いアイソスタティック破壊強度を示した。これは、比較例1のような通常のハニカム構造体品の場合には、ハニカム構造体中に、製造時の条件等に起因する隔壁の変形やセル格子の歪み部分が存在すると、その部位を破壊起点として比較的低い強度で破壊することによるものと考えられる。一方、隔壁が波状に形成された実施例1の場合には、波壁による圧縮力の吸収がハニカム構造体全体で起こるために、破壊強度が高められているものと考えられる。このような原因に基づき、実施例2は、実施例1と比較例1との中間的な特性を示した。

## 【0063】 (圧縮強度試験)

圧縮強度はJASO規格M505-87で、正方形セル形状についてA軸、B軸、C軸の各軸について測定することが規定されている。測定試料の取り出し方については図9に示した。A軸破壊強度は、円柱形状の長さ方向がセル通路方向(A軸)となるような、 $\phi 25.4\text{ mm}$ 、長さ $25.4\text{ mm}$ の円柱状試料(A軸試料82)をハニカム構造体81から取り出し、このA軸試料をセル通路方向に圧縮したときの破壊荷重を圧縮面の面積で除した値で与えられる。同様に、B軸破壊強度はA軸に垂直かつ隔壁に沿ったB軸方向で試料(B軸試料82)を取り出して測定し、また、C軸破壊強度はA軸に垂直かつB軸方向からセル通路断面内において45度回転させたC軸方向から試料(C軸試料83)を取り出して測定を行う。

【0064】 圧縮強度試験の結果を、比較例1の測定値を基準とし、その他の試料の結果を標準化して図10に示す。実施例1・2の結果に示されるように、隔壁を波状とした場合の圧縮強度は、A軸方向では低下するが、B軸方向では向上する傾向にある。従って、このB軸圧縮強度の向上がアイソスタティック破壊強度の向上に寄与しているものと考えられる。

【0065】 なお、実施例1・2では、セル通路方向であるA軸方向において隔壁を波状としているにもかかわらず、A軸圧縮強度がB軸圧縮強度と同じように向上していないのは、隔壁の交差部はA軸方向でみると波状に変形していないために、A軸方向では隔壁の交差部において圧縮力の吸収が行なえないことに起因するものと考察される。

【0066】 ところで、同様な現象は曲げ強度においても見られた。しかしながら、一般的に最近の触媒コンバータにおけるハニカム構造体のキャニング把持方法は、セラミック繊維マットやワイヤメッシュマットによるハニカム構造体の側面での把持が主であるため、A軸方向の強度低下はキャニング上の大きな問題とにならない。

## 【0067】 (耐熱衝撃性試験)

耐熱衝撃性試験の試験方法はJASO規格M505-87で規定されている。まず、室温+所定温度に保った電気炉に室温のハニカム構造体を入れて20分間

保持し、その後に耐火レンガ上へハニカム構造体を取り出す。そして、外観を観察して金属棒でハニカム構造体の外周部を軽く叩き、クラックが観察されず、かつ打音が金属音で鈍い音がしなければ合格とする。次いで、電気炉内温度を50℃でステップで順次上げていく毎に、同様の検査を不合格になるまで繰り返す。こうして、例えば、室温+950℃で不合格となった場合には、耐熱衝撃性は900℃差ということになる。なお、排気ガス温度は年々上昇する傾向にあり、また、触媒体の搭載位置がエンジンに近づいてきていることから、ハニカム構造体に要求される耐熱衝撃性は、一段と厳しいものになってきている。

【0068】 上述した耐熱衝撃性試験の結果を、比較例1の測定値を基準とし、その他の試料の結果を標準化して、図11に示す。実施例1では、比較例1と比較して耐熱衝撃性が向上していることが確認された。また、実施例2は実施例1と比較例1との中間的な耐熱衝撃性を示した。このことから、隔壁を波状に形成することで熱応力歪みが全体的に吸収され易くなり、その結果、耐熱衝撃性が向上するものと考えられる。

#### 【0069】 (吸水率測定)

吸水率の試験方法は、まず、測定試料であるハニカム構造体の乾燥質量 ( $M_1$ ) を測定し、次に試料のセル方向を鉛直にして水の中に入れ、1分間浸漬して試料を水中から取り出し、軽く振って水切りする。次に再び、試料のセル方向を鉛直にして水の中に入れ、1分間浸漬して試料を水中から取り出す。試料のセル方向を鉛直にしてコンベアに載せ、コンベアの進行方向に直角に往復運動するエアノズルの下を通過させ、エアーにより余剰水を吹き飛ばした後に試料の吸水質量 ( $M_2$ ) を測定する。吸水率  $W_{ab}$  は、 $W_{ab} = (M_2 - M_1) / M_1 \times 100$  (wt%) で求められる。

【0070】 このような試験方法により測定した各試料の吸水特性を、比較例1を基準として標準化して表したものが、図12である。図12から明らかなように、同一セル密度では、隔壁を波状に形成した部分が多くなるにつれて、つまり、隔壁表面積が増大するにつれて、吸水率が高くなることが明らかとなった。

【0071】  $\gamma$  アルミナをハニカム構造体にウォッシュコートする上で、吸水率は高い方が好ましく、また、最近では触媒浄化性能向上のため、触媒担持量も増

加の傾向にあることから、 $\gamma$ アルミナウォッシュコート量も増加の傾向にある。このとき、吸水率が高い方が一回のコート量が増えるので有利である。従って、本発明の波壁ハニカム構造体は、ウォッシュコート担持性能に優れ、通常のハニカム構造体よりも、触媒担持上、有利であると言える。

【0072】 以上、本発明の波壁ハニカム構造体とその製造方法について、機械的特性等が良好で製造も容易であるセル断面形状が正方形のものを中心に説明してきたが、本発明が他のセル断面形状を有するハニカム構造体にも適用できることはいうまでもない。即ち、セル断面形状が三角形や六角形であるハニカム構造体において、その全部又は一部の隔壁を波状に形成することも可能である。

【0073】

【発明の効果】 上述した通り、本発明の波壁ハニカム構造体とその製造方法によれば、排ガス浄化性能や触媒性能の向上、キャニングに対する機械的強度の向上、更に耐熱衝撃性の向上といった種々の効果が得られ、これによって、本発明は、より排ガス圧力が高く排ガス温度の高いエンジン等の燃焼機関近傍への搭載性が向上するという顕著な効果を奏する。また、ウォッシュコート担持性が向上することから、触媒体の製造工程上、有利となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る波壁ハニカム構造体の一実施形態を示す断面図である。

【図2】 本発明に係る波壁ハニカム構造体の別の実施形態を示す断面図である。

【図3】 本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示す断面図である。

【図4】 本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示す断面図である。

【図5】 波壁ハニカム構造体を排ガス浄化用触媒担体として用いる場合の配置形態の一例を示す説明図である。

【図6】 本発明の波壁ハニカム構造体の押出成形に好適に用いられる口金の概略の構成と構造を示す断面図である。

【図7】 排ガス浄化性能試験の結果を示すグラフである。

【図 8】 アイソスタティック破壊強度試験の結果を示すグラフである。

【図 9】 圧縮強度試験に供する試料の取り出し方と試料形状を示す説明図である。

【図 10】 圧縮強度試験の結果を示すグラフである。

【図 11】 耐熱衝撃性試験の結果を示すグラフである。

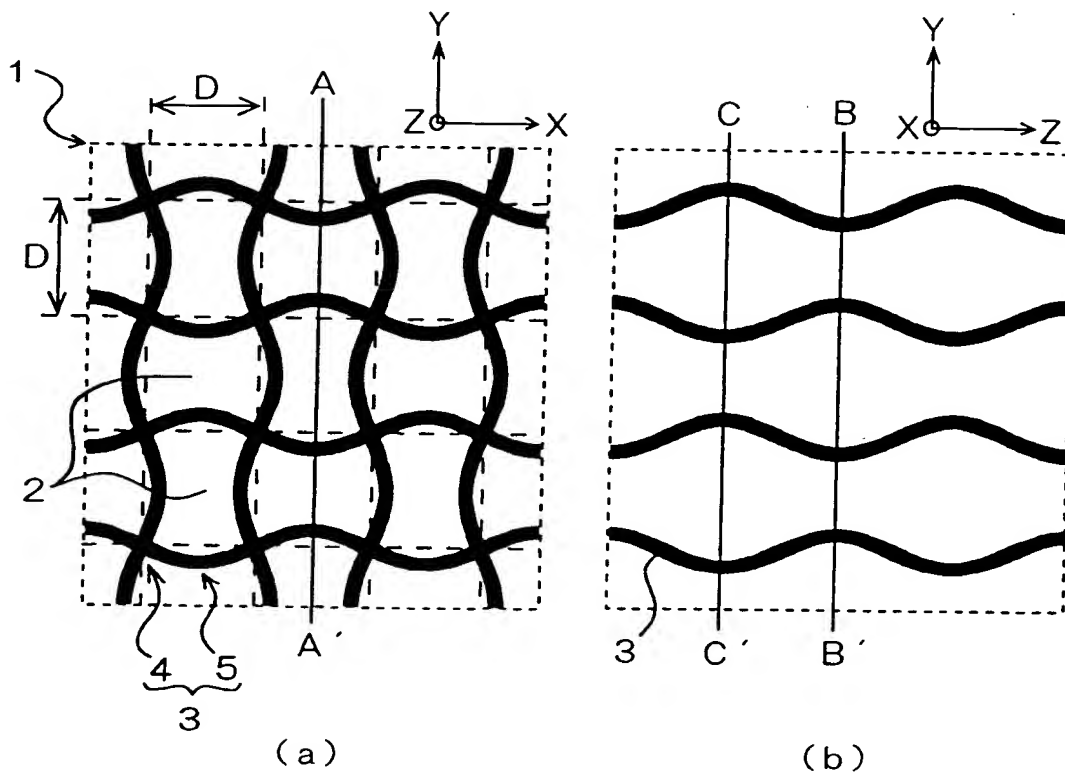
【図 12】 吸水性試験の結果を示すグラフである。

【符号の説明】

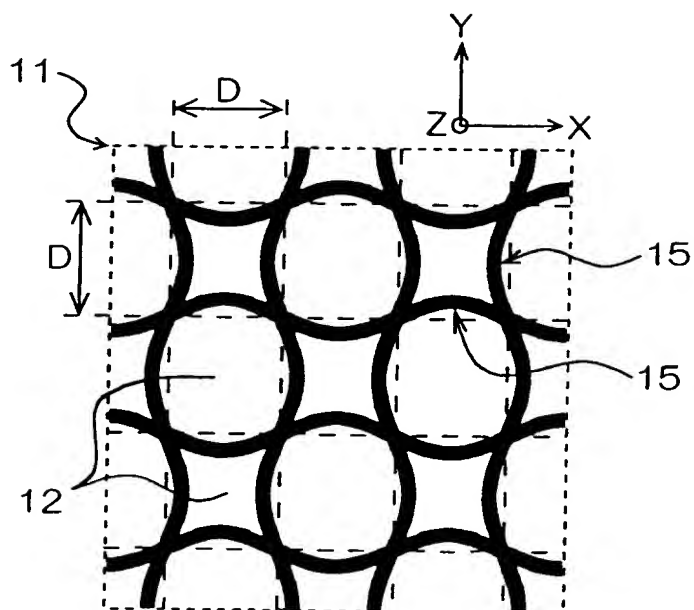
1…波壁ハニカム構造体、2…セル通路、3…隔壁、4…交差部、5…壁面部、  
11…波壁ハニカム構造体、12…セル通路、15…壁面部、31…波壁ハニカム構造体、35A…波状の壁面部、35B…平面状の壁面部、41…波壁ハニカム構造体、45A…波状の隔壁、45B…平面状の隔壁、50…口金、51…バックプレート、52A・52B…貫通孔、53…裏孔、54…裏孔通路部材、55…スリット、56…スリット部材、81…ハニカム構造体、82…A軸試料、83…B軸試料、84…C軸試料、92…エンジン、95…波壁ハニカム構造体を用いた触媒体、96…通常のハニカム構造体を用いた触媒体、99…排気口。

【書類名】 図面

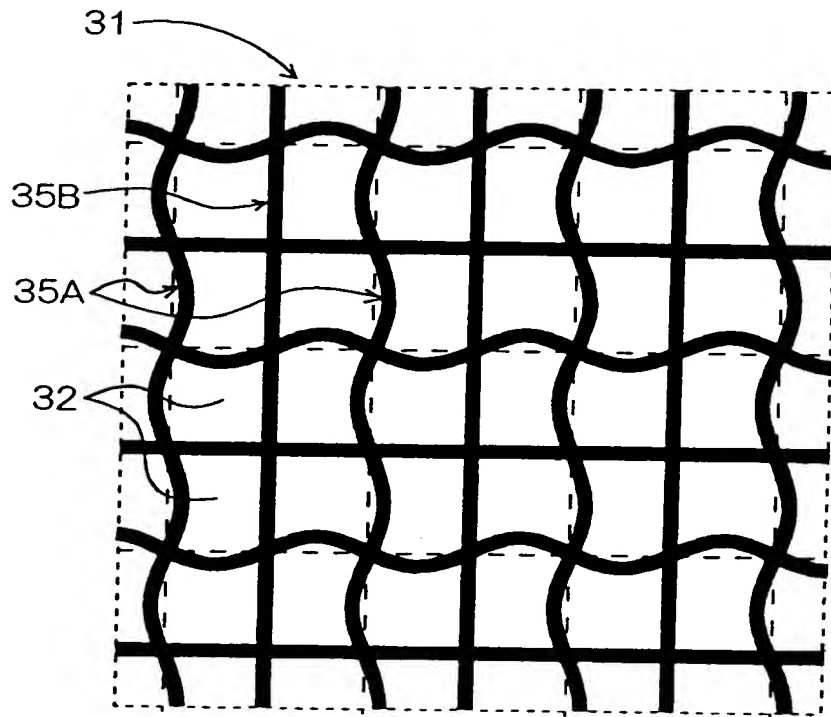
【図 1】



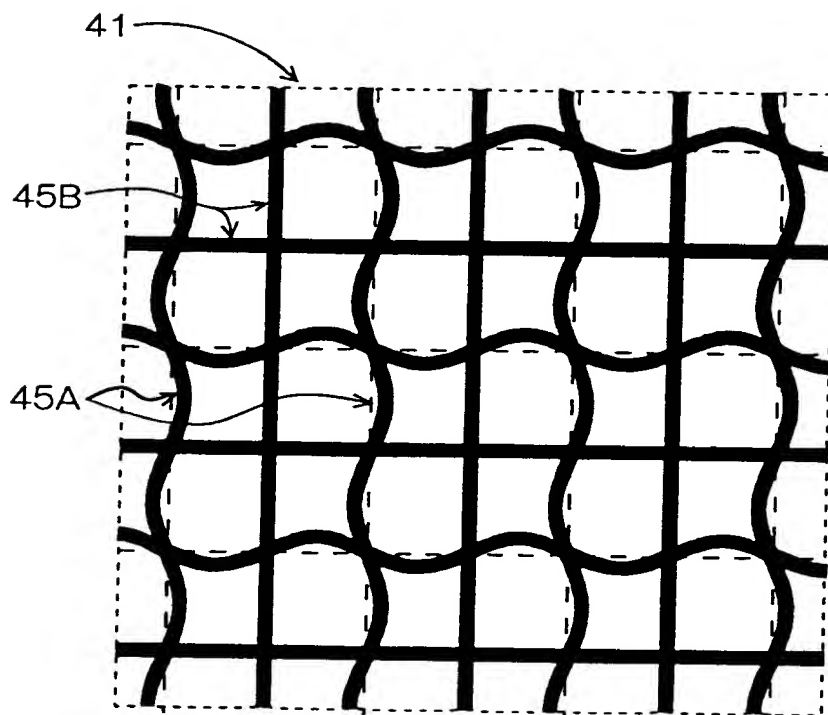
【図 2】



【图3】

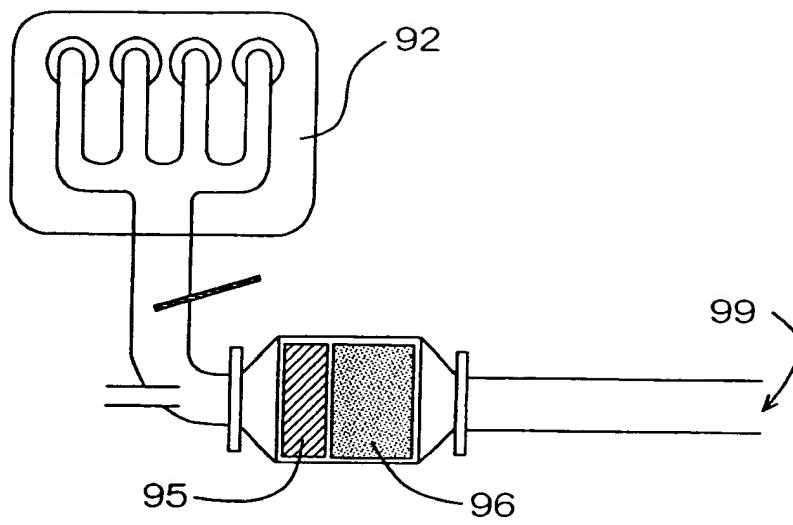


【图4】

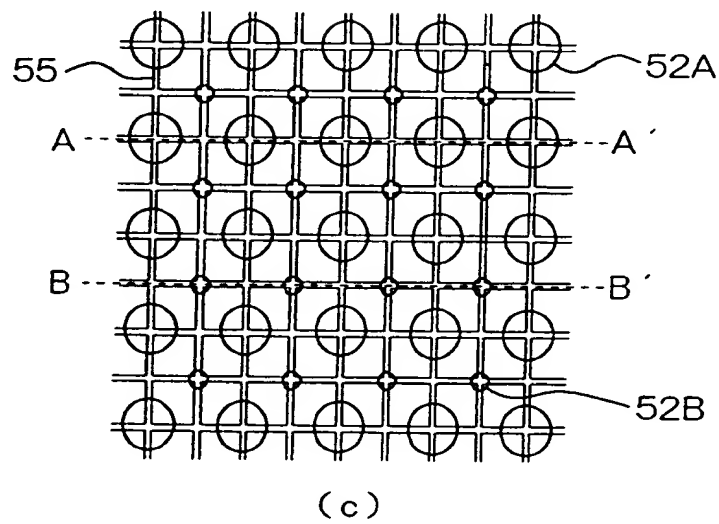
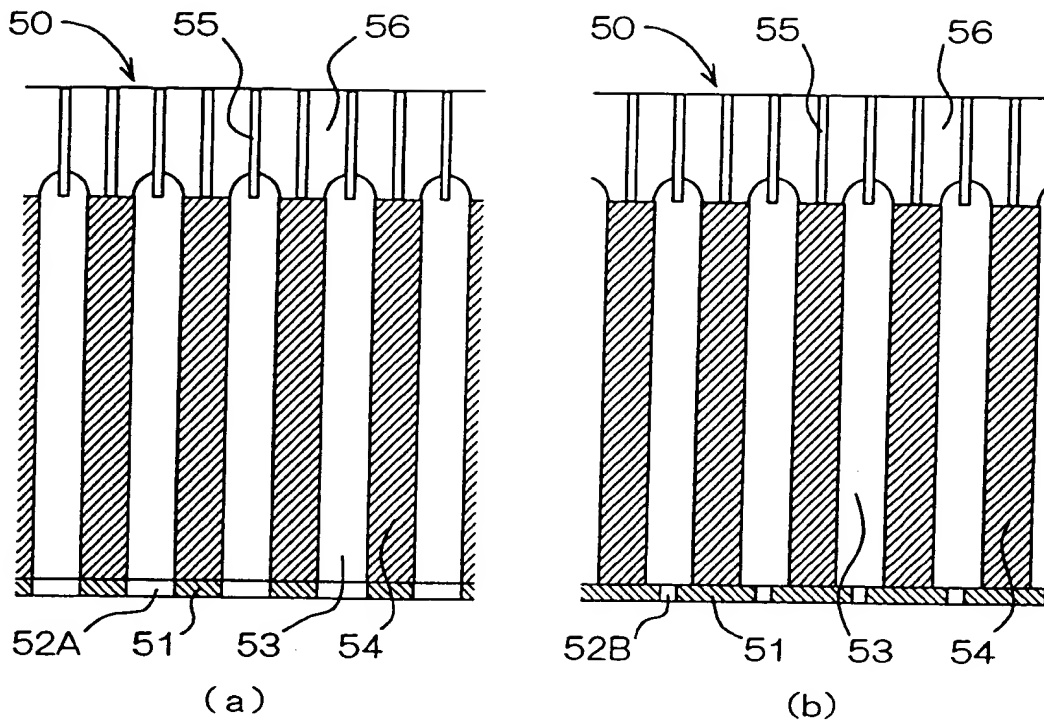




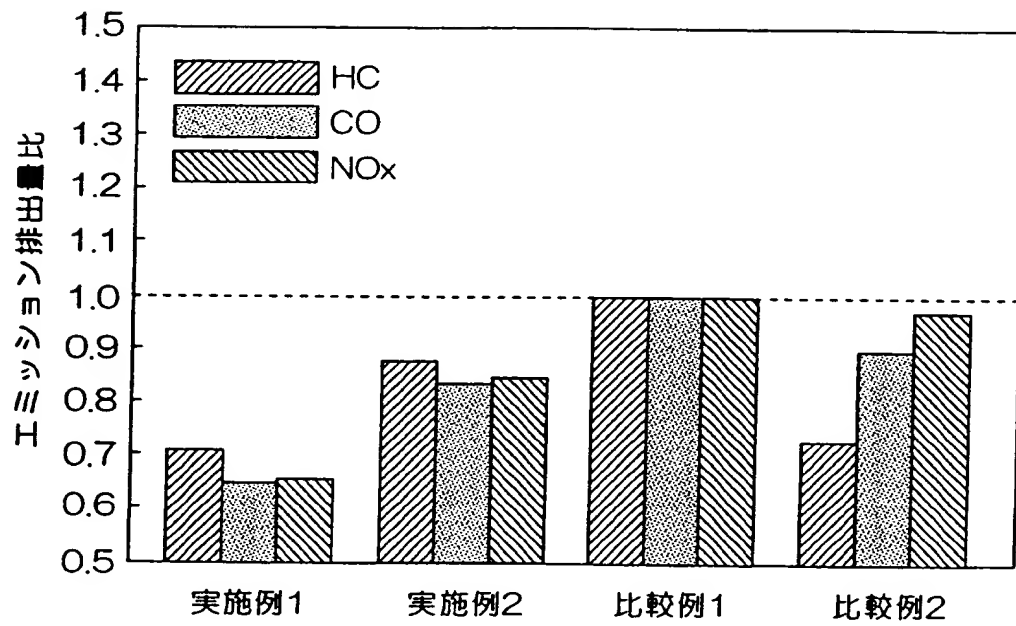
【图5】



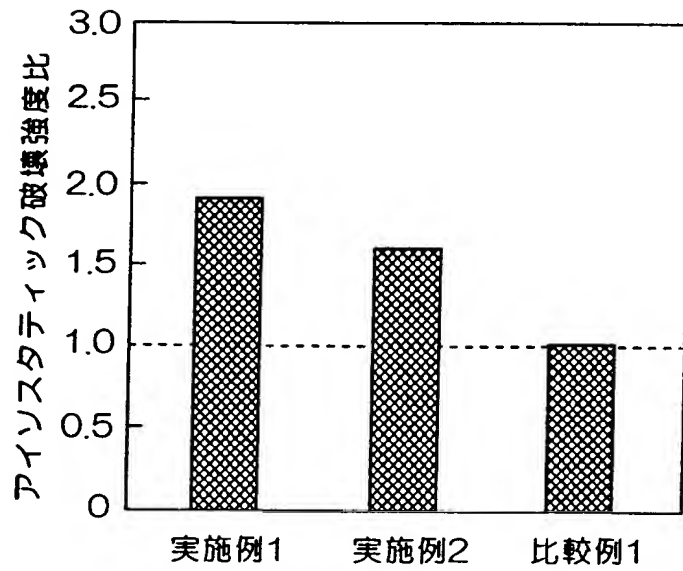
【图6】



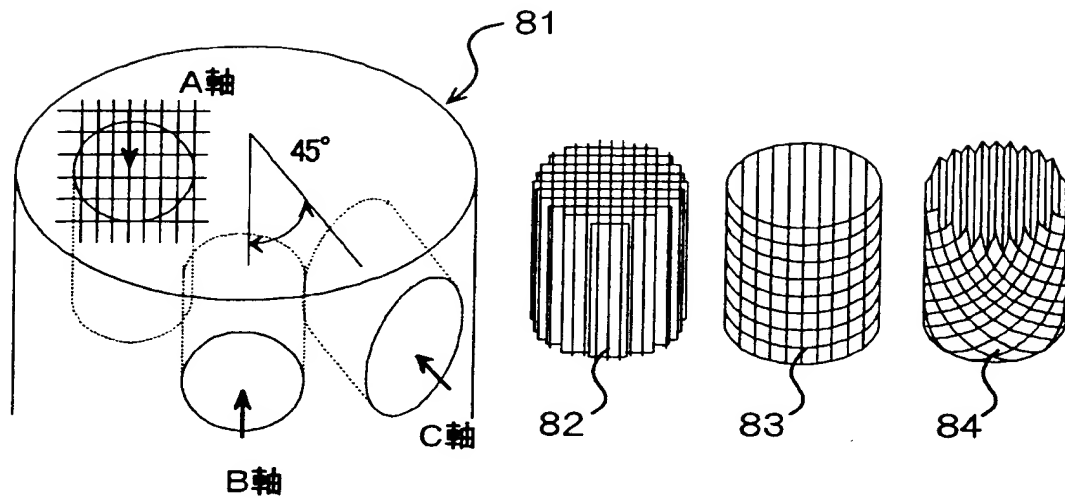
【図7】



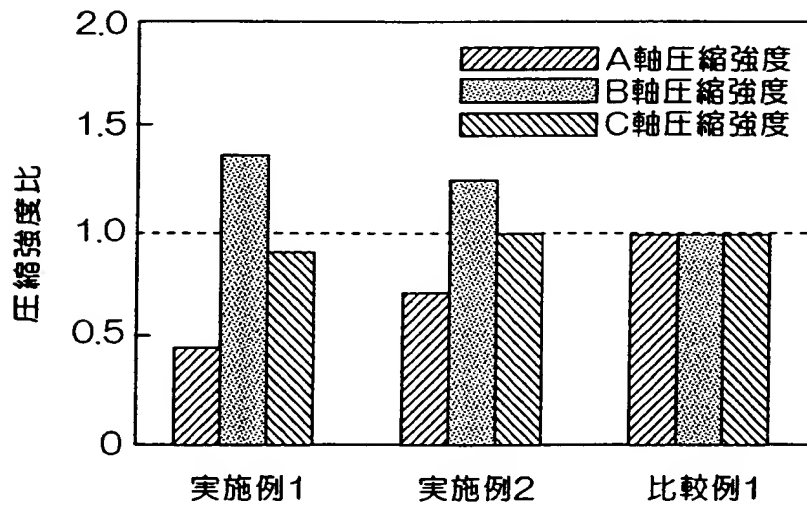
【図8】



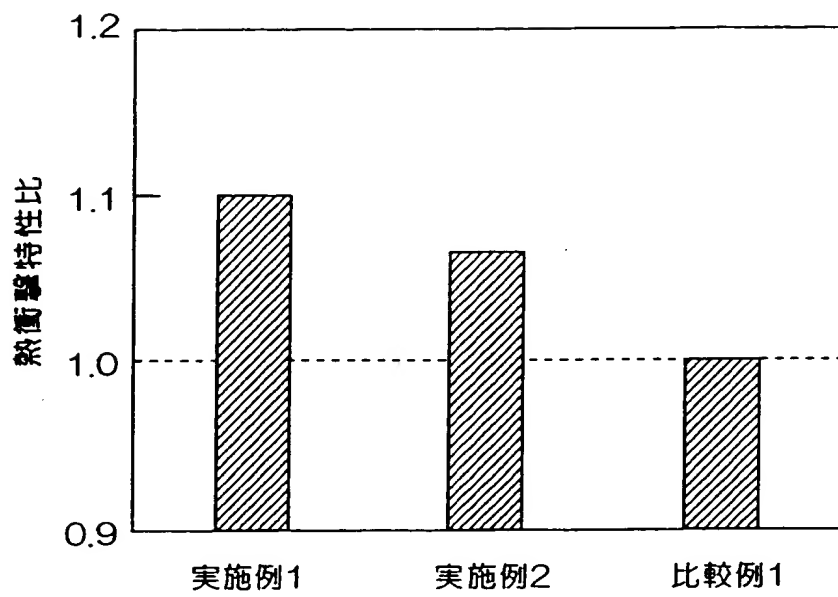
【图9】



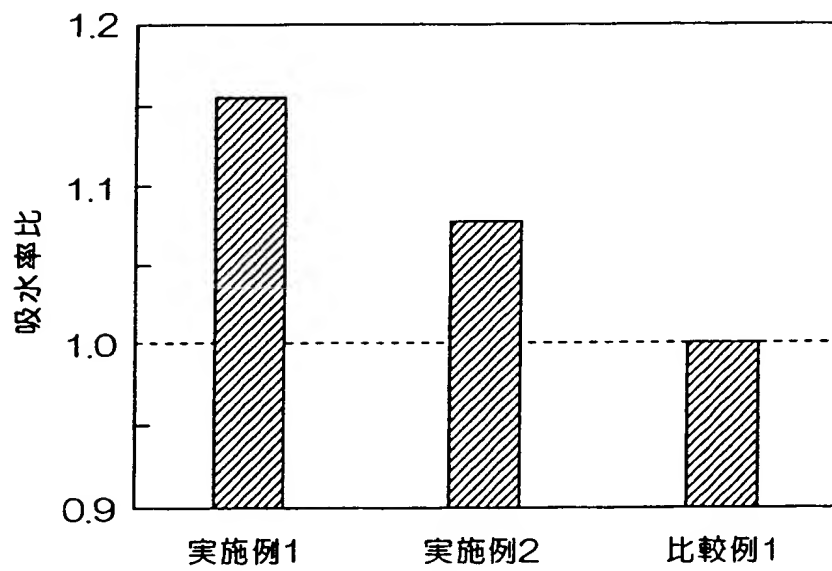
【图10】



【図 1 1】



【図 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 自動車排ガスをはじめとした各種内燃機関排気ガスの浄化触媒用担体や脱臭用触媒担体、各種濾過機器用フィルタ或いは燃料電池の改質触媒用担体等の化学反応機器用担体として用いられる浄化性能に優れた波壁ハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 通路方向が互いに平行である複数のセル通路 2 を有する波壁ハニカム構造体 1 である。セル通路 2 を隔てる隔壁 3 同士の交差部 4 を、セル通路 2 に垂直な断面において所定ピッチを保ちつつ規則的な位置に形成し、かつ、交差部 4 を除いた隔壁 3 の壁面部 5 を、セル通路方向及びセル通路方向に垂直な断面方向の両方向に波状に形成した。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
氏 名 日本碍子株式会社